



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10L 1/18, 1/14, 10/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/33938 (43) Date de publication internationale: 8 juillet 1999 (08.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02823 (22) Date de dépôt international: 22 décembre 1998 (22.12.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/16538 24 décembre 1997 (24.12.97) FR 98/03225 17 mars 1998 (17.03.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ANTAR FRANCE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): EBER, Danièle [FR/FR]; 15, rue des Noyers, F-69005 Lyon (FR). GERMANAUD, Laurent [FR/FR]; Route de Lafayette, Valencin Le Fayet, F-38540 Heyraux (FR). MALDONADO, Paul [FR/FR]; 23, avenue du 8 Mai 1945, F-69360 Saint Symphorien d'Ozon (FR). (74) Mandataire: YACONO, Annick; Elf Exploration Production, Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, HU, ID, IN, KR, MK, NO, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: ADDITIVE FOR FUEL OILINESS (54) Titre: ADDITIF D'ONCTUOSITE POUR CARBURANT (57) Abstract <p>The invention concerns an additive for motive fuel additive, in particular with low sulphur content not more than 500 ppm, consisting for the most part of a combination comprising 5 to 95 wt. % of a glycerol monoester $R_1-C(O)-O-CH_2-CHO-CH_2OH$ or $R_1-C(O)-O-CH(CH_2OH)_2$, R_1 being an alkyl chain containing 8 to 60 carbon atoms, or a monocyclic or polycyclic group comprising 8 to 60 carbon atoms, and from 5 to 95 wt. % of a compound of formula $R_2-C(O)-X$, R_2 being an alkyl chain containing 8 to 24 carbon atoms, or a monocyclic or polycyclic group comprising 8 to 60 carbon atoms, and X being selected among (i) the groups OR_0, R_0 being a hydrocarbon radical comprising 1 to 8 carbon atoms, optionally substituted by one or several esters; and (ii) the groups derived from primary or secondary amines and alkanolamines with aliphatic hydrocarbon chain, comprising 1 to 18 carbon atoms.</p> (57) Abrégé <p>Additif d'onctuosité pour les carburants moteurs, notamment à faible teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm, composé majoritairement d'une combinaison comprenant de 5 à 95 % en poids d'un monoester de glycerol $R_1-C(O)-O-CH_2-CHO-CH_2OH$ ou $R_1-C(O)-O-CH(CH_2OH)_2$, R_1 étant une chaîne alkyle comprenant de 8 à 24 atomes de carbone, ou un groupement mono ou polycyclique comprenant de 8 à 60 atomes de carbone, et de 5 à 95 % en poids d'un composé de formule $R_2-C(O)-X$, R_2 étant une chaîne alkyle comprenant de 8 à 24 atomes de carbone, ou un groupement mono ou polycyclique comprenant de 8 à 60 atomes de carbone, et X étant choisi parmi (i) les groupements OR_0, R_0 étant un reste hydrocarboné comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements esters, et (ii) les groupements dérivant d'amines primaires ou secondaires et d'alcanolamines de chaîne hydrocarbonée aliphatique, comprenant de 1 à 18 atomes de carbone.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

ADDITIF D'ONCTUOSITE POUR CARBURANT

La présente invention concerne un carburant contenant
5 un additif d'onctuosité pour améliorer les propriétés
lubrifiantes des carburants, qu'il s'agisse de carburant moteur
terrestre (diesel) ou de carburant aviation (jet fuel), et plus
particulièrement de carburants diesels à faible teneur en
soufre.

10 Il est bien connu que les carburants diesels et les
carburants aviations doivent posséder des aptitudes à la
lubrification pour la protection des pompes, des systèmes
d'injection et de toutes les parties en mouvement avec lesquels
ces produits entrent en contact dans un moteur à combustion
15 interne. Avec la volonté d'utiliser des produits de plus en
plus purs et non polluants, notamment dépourvus de soufre,
l'industrie du raffinage a été amenée à perfectionner de plus
en plus ses procédés de traitement d'élimination des composés
du soufre. Cependant on a observé qu'en perdant les composés
20 soufrés on perdait également les composés aromatiques et
polaires souvent associés, ce qui occasionnait une perte du
pouvoir lubrifiant de ces carburants. Ainsi, en deçà de
certaines teneurs, la suppression de composés soufrés dans la
composition de ces produits favorise très sensiblement les
25 phénomènes d'usure et de rupture de pièces en mouvement au
niveau des pompes et des systèmes d'injection. Comme la
réglementation de nombreux pays a imposé de limiter la teneur
supérieure acceptable en composés soufrés dans les carburants à
0,05% en poids pour diminuer les émissions des voitures,
30 camions ou autobus en gaz de combustion polluants, notamment
dans les agglomérations urbaines, il est nécessaire de
remplacer ces composés lubrifiants par d'autres composés non
polluants au regard de l'environnement mais présentant un
pouvoir lubrifiant suffisant pour éviter les risques d'usure.
35 ~~Il est également mentionné dans la littérature que les~~
carburants essence à faible teneur en soufre ont un pouvoir
lubrifiant qui peut s'avérer insuffisant pour assurer une bonne
lubrification des systèmes d'injection des nouveaux véhicules
et peuvent entraîner un risque prématuré d'usure.

Pour résoudre ce problème, plusieurs types d'additifs ont déjà été proposés. Ainsi, on a rajouté dans les gazoles des additifs anti-usure, connus pour certains dans le domaine des lubrifiants, du type des esters d'acides gras et des dimères d'acides gras non saturés, des amines aliphatiques, des esters d'acides gras et de diéthanolamine, et des acides monocarboxyliques aliphatiques à chaîne longue tels que décrits dans les brevets US 2.527.889, US 4.185.594, US 4.204.481 et US 4.208.190. La plupart de ces additifs présente un pouvoir lubrifiant suffisant mais à des concentrations bien trop élevées ce qui est très défavorable économiquement à l'achat. En outre, les additifs contenant des acides dimères, comme ceux contenant des acides trimères, ne peuvent être utilisés dans les carburants alimentant les véhicules dans lesquels le carburant peut être en contact avec l'huile de lubrification, car ces acides forment par réaction chimique avec les détergents usuellement utilisés dans les lubrifiants, des dépôts qui peuvent accélérer les processus d'usure.

Le brevet US 4.609.376 préconise l'utilisation d'additifs anti-usure obtenus à partir d'esters d'acides mono- et poly-carboxyliques et d'alcools polyhydroxylés dans les carburants contenant des alcools dans leur composition.

Dans le brevet GB 2.307.246, le produit résultant de la réaction d'un acide carboxylique de 10 à 60 atomes de carbone choisi parmi les acides gras ou les dimères d'acides gras avec une alkanolamine obtenue par condensation d'une amine ou d'une polyamine avec un oxyde d'alkylène est préféré comme additif d'onctuosité.

Dans le brevet GB 2.307.247, on préfère utiliser un dérivé acide, substitué par au moins un groupement hydroxyl ou un ester de polyols, ou encore un amide de cet acide.

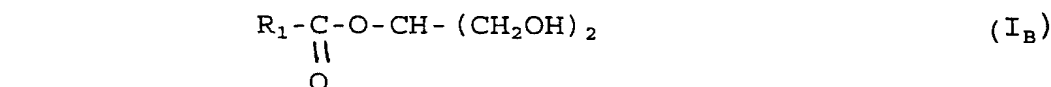
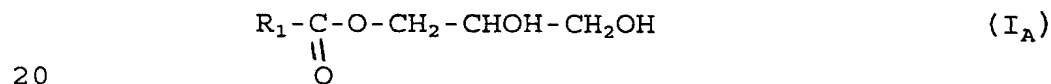
Une autre voie choisie est d'introduire des huiles végétales ou leurs esters dans les carburants pour améliorer leur pouvoir lubrifiant ou leur onctuosité. Parmi ceux-ci, on trouve les huiles de colza, de lin, de soja, de tournesol ou leurs esters (voir brevets EP 635.558 et EP 605.857). Cependant, un des inconvénients majeurs de ces esters est leur

faible pouvoir lubrifiant à une concentration inférieure à 0,5 % en poids dans les carburants.

La présente invention vise à résoudre les problèmes rencontrés avec les additifs proposés par l'art antérieur, c'est-à-dire à améliorer le pouvoir lubrifiant des carburants désulfurés et partiellement désaromatisés, tout en restant compatibles avec les autres additifs, notamment les détergents, et les huiles lubrifiantes, notamment en ne formant pas de dépôts et en diminuant le coût de revient notamment par une teneur moindre en additif, nettement inférieure à 0.5 %.

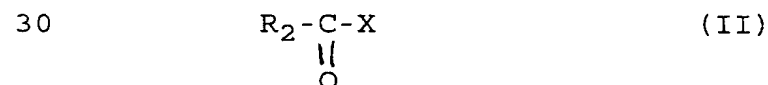
La présente invention a pour objet l'utilisation comme additif d'onctuosité pour améliorer le pouvoir lubrifiant des carburants Diesel et aviation à faible teneur en soufre, c'est-à-dire à teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm, caractérisée en ce que l'additif est composé :

1) de 5 à 25 % en poids d'au moins un monoester de glycerol de formule (I_A) ou (I_B) suivante :



avec R₁ choisi parmi les chaînes alkyles linéaires ou faiblement ramifiées, saturées ou insaturées, comprenant de 8 à 24 atomes de carbone, et les groupements cycliques et polycycliques comprenant de 8 à 60 atomes de carbone,

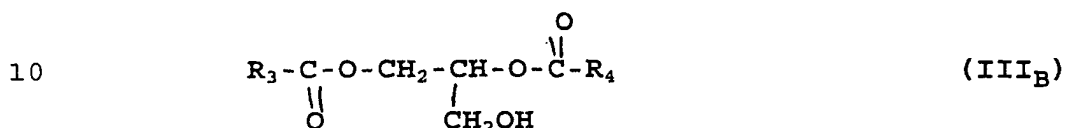
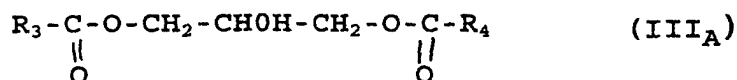
2) de 35 à 75 % en poids d'un composé de formule (II) ci-après :



dans laquelle R₂ est une chaîne alkyle linéaire ou faiblement ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 8 à 24 atomes de carbone ou un groupement cyclique ou polycyclique comprenant de 8 à 60 atomes de carbone, et X est choisi parmi (i) les groupements OR₀, R₀ étant un reste hydrocarboné comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements esters, et (ii) les groupements dérivant

d'amines primaires et/ou secondaires, d'alcanolamines de chaîne hydrocarbonée aliphatique, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 18 atomes de carbone,

3) et, de 5 à 20 % en poids d'au moins un diester de glycérol de formules (III_A) et/ou (III_B):



dans lesquelles R₃ et R₄, identiques ou différents, sont choisis parmi les chaînes alkyles linéaires ou faiblement ramifiées, saturées ou insaturées, comprenant de 8 à 24 atomes de carbone, et les groupements cycliques et polycycliques, comprenant de 8 à 60 atomes de carbone.

Parmi les monoesters de glycérol de formule (I) et les diesters de formule (III) avec, respectivement, R₁ ou, R₃ et R₄ constitués d'une chaîne alkyle, on préfère les monoesters et diesters obtenus à partir des huiles du groupe constitué par les huiles lauriques, issues du coprah ou de palme, riches en chaînes alkyles saturées de 12 à 14 atomes de carbone, les huiles palmitiques issues de palme, de saindoux ou de suif, renfermant une quantité majeure de chaînes alkyles saturées à 16 atomes de carbone, les huiles linoléïques issues du tournesol, du maïs, ou du colza, contenant une forte teneur en acide linoléïque, les huiles linoléïques du lin comprenant des teneurs notables en chaînes alkyles tri-insaturées contenant de 1 à 18 atomes de carbone, et les huiles ricinoléïques issues du ricin.

Parmi les monoesters et diesters de glycérol obtenus à partir d'acides polycycliques, les monoesters et les diesters préférés comprennent un R₁ ou, R₃ et/ou R₄ constitués d'au moins deux cycles formés chacun de 5 à 6 atomes dont l'un au plus est éventuellement un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène et les autres sont des atomes de carbone, ces deux cycles ayant en outre deux atomes de carbone en commun, de

préférence vicinaux, ces dits cycles étant saturés ou insaturés. Ce sont de préférence des monoesters de glycérol d'acides résiniques naturels obtenus à partir des résidus de distillation des huiles naturelles extraites des arbres
5 résineux, notamment de conifères résineux.

Parmi ces esters d'acides résiniques selon l'invention, on préfère les esters d'acide abiétique, d'acide dihydroabiétique, d'acide tétrahydroabiétique, d'acide déhydroabiétique, d'acide néoabiétique, d'acide pimarique,
10 d'acide lévopimarique et d'acide parastrinique.

En ajustant les conditions opératoires d'hydrolyse partielle de ces huiles, il est possible d'obtenir directement le mélange de monoalkylesters/dialkylesters de glycérol.

Selon un autre mode de l'invention, il est possible de
15 préparer les alkylesters de glycérol par réaction d'estérification entre les acides carboxyliques précédemment décrits et le glycérol.

Les esters et les amides de formule (II) peuvent être facilement obtenus par réaction d'un composé alcool, amine
20 et/ou alcanolamine avec un acide organique tel que l'acide oléique ou un ester simple tel que l'oléate de méthyle en opérant dans les conditions connues en soi par l'homme du métier, des procédés d'estérification et d'amidification.

Dans un premier mode, les alcools utilisés pour
25 obtenir le composé (II) sont choisis dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le pentanol ou encore l'éthyl 2 hexanol, et/ou les alcools oxyalkylés de formule $R(O-CH_2-CHR')_n-OH$ dans laquelle R est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone,
30 R' est l'hydrogène ou un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone et n un nombre entier variant de 1 à 5 tels que le méthylcellosolve, le butylcellosolve, le butyldiglycol et le 1-butoxy-propanol.

Dans un deuxième mode, les amines primaires ou
35 secondaires utilisés pour l'obtention du composé (II) sont choisies dans le groupe constitué par la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, l'isobutylamine, l'éthyl-2-hexylamine, la décylamine, la dodécylamine, la

stéarylamine et l'oléylamine, la N,N-diéthylamine, la N,N-dipropylamine, la N,N-dibutylamine, la N,N-di(éthyl-2-hexyl)amine, la méthyldécylamine, la N-méthyldodécylamine, la N-méthyloléylamine.

5 Dans un troisième mode de réalisation, pour le composé (II) on utilise des alcanolamines choisies parmi les amines de 1 à 18 atomes de carbones substituées par au moins un groupement hydroxylé, -hydroxyméthylé, hydroxyéthylé ou hydroxypropylé telles que l'éthanolamine, la diéthanolamine, la
10 triéthanolamine, l'isopropanolamine, la diisopropanolamine, la triisopropanolamine, la N-méthyléthanolamine, le tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane, la (N-hydroxyéthyl)-méthylimidazoline, la (N-hydroxyéthyl)-heptadécénylimidazoline.

Les additifs obtenus par mélange physique selon
15 l'invention sont utilisés pour améliorer le pouvoir lubrifiant des carburants Diesel pour moteur terrestre, éventuellement en mélange avec au moins un composé oxygéné choisi dans le groupe formé des alcools, des éthers et des esters, ainsi qu'avec tout additif utilisé pour améliorer la qualité du carburant, tels
20 que des additifs détergents, dispersants, anti - oxydant et antimousse ou même biofuel.

Un deuxième objet de l'invention correspond aux carburants contenant entre 25 et 2500 ppm, et de préférence de 100 à 1000 ppm en poids d'au moins un additif utilisé selon
25 l'invention dispersé dans un carburant Diesel définis par la norme ASTM D-975.

Les exemples ci-après sont donnés à titre illustratif de l'invention mais non limitatif de sa portée.

30 EXEMPLE I :

Le présent exemple a pour objet de comparer le pouvoir lubrifiant des additifs d'onctuosité selon l'invention à celle des additifs d'onctuosité connus au regard de l'usure dans les
35 conditions de l'essai HFRR(High Frequency Reciprocating Rig) tel que décrit par la procédure normalisée CEC-F06-A96 dans l'article SAE 932692 par J. W. HADLEY de l'université de Liverpool.

Les additifs selon l'invention seront référencés X_i tandis que les additifs comparatifs seront référencés T_i .

Un premier additif T_1 est le produit de la réaction de l'acide oléïque avec la diéthanolamine. Cette réaction est conduite dans un ballon tétracol de 500 ml dans lequel on introduit d'abord 84,6 g d'acide oléïque et 105,3 g de xylène, puis 31,5 g de diéthanolamine sur une période de 10 minutes. L'ensemble est ensuite maintenu sous reflux de xylène pendant 6 heures pour éliminer 6,4 ml d'eau. Le produit final obtenu contient 50 % de matière active, de couleur jaune-orangé. L'analyse par spectroscopie infra-rouge présente des bandes d'absorption à 3500 cm^{-1} , à 1730 cm^{-1} et à 1650 cm^{-1} , correspondant respectivement aux fonctions hydroxyle, ester et amide.

Le deuxième additif T_2 est le produit de la réaction d'un acide de tall-oil et de diéthanol amine. L'acide de tall-oil utilisé est une combinaison de 70 % d'un mélange d'acides gras (55 % acide oléïque, 38 % acide linoléïque, 5% d'acide palmitique et 2 % d'acide linoléique) et de 30% d'acides résiniques, présentant un indice d'acide de 185 mg de KOH par gramme. On opère comme pour T_1 en introduisant 80 g d'acide de tall-oil, 28,2 g de diéthanolamine et 98,6 g de xylène successivement dans le ballon et en maintenant un reflux de xylène pendant 6 heures. Le produit final de réaction est un liquide jaune-orangé, limpide et visqueux, ayant un indice d'acide résiduel de 0,21 mg de KOH par gramme.

Le troisième additif T_3 est un mélange d'alkylesters, mono, di et trialkylesters, du glycérol comprenant principalement du monooléate de glycérol.

Le premier additif selon l'invention X_1 est un mélange physique de 2 g de l'additif T_2 et 1 g de l'additif T_3 .

Le second additif selon l'invention X_2 est un mélange physique de 2 g de l'additif T_1 et 1 g de l'additif T_3 .

L'additif T_4 est le trioléate de glycérol vendu par la société FLUKA.

Le troisième additif selon l'invention X_3 est le produit de la réaction du trioléate de glycérol T_4 avec la diéthanolamine. On opère dans un ballon tétacol comme pour T_1 en mélangeant 80g de trioléate de glycérol et 18,5g de diéthanolamine, puis en chauffant l'ensemble à 150°C pendant 4 heures.

L'additif T_5 est une huile triglycéride de soja de masse moléculaire moyenne d'environ 870, composée de 28 % d'acide oléique, 50 % d'acide linoléique, 8 % d'acide linoléique, 3 % d'acide stéarique, 10 % d'acide palmitique et 1 % d'acide arachidique.

Le quatrième additif selon l'invention X_4 est le produit de la réaction de 87 g de T_4 avec 21 g de diéthanolamine, le mélange étant maintenu sous agitation, à 150° C, pendant 6 heures. L'additif X_4 est un liquide fluide, jaune-orangé, présentant en spectrométrie infra-rouge les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions alcool, ester et amide.

Le cinquième additif selon l'invention, X_5 , est obtenu dans le mêmes conditions que l'additif X_4 , mais en utilisant 87 g de T_4 et 15,75 g de diéthanolamine.

Le sixième additif selon l'invention X_6 est obtenu dans les mêmes conditions que l'additif X_4 mais en utilisant 27 g de l'additif T_5 et 26 g de diéthanolamine.

Le septième additif selon l'invention, X_7 , est obtenu dans les mêmes conditions que l'additif X_4 mais en remplaçant la diéthanolamine par 24 g de tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane.

Le huitième additif selon l'invention X_8 est obtenu dans les mêmes conditions que l'additif X_4 , mais en utilisant comme triglycéride l'huile de ricin, de masse moléculaire moyenne d'environ 927 composée de 87% d'acide ricinoléique, 7% d'acide oléique et 3% d'acide stéarique.

Chacun des additifs décrits précédemment est introduit dans trois gazoles différents, A, B et C dont les

caractéristiques sont données dans le tableau I ci-après, à une teneur de 100 ppm de matière active.

TABLEAU I

5

	Gazole A	Gazole B	Gazole C
Distillation (NFM 07-022)			
Point initial	183	165	168,5
Point à 10% volume	227	208,5	208
20% volume	247	227,5	226
50% volume	290	276	274,5
80% volume	334	317,5	317
90% volume	354	334	336
Point final	373	357,5	364
Masse volumique à 15 °C (NFT 60-172)	0,8508	0,8360	0,8364
Indice de cétane calculé (ASTM D4737)	51.3	50	53
% soufre (ppm)	480	270	455
Pouvoir lubrifiant HFRR (CEC F06A96) (µm)	425	772	550

Les gazoles A, B et C ainsi additivés ont été soumis au test HFRR qui consiste à imposer conjointement à une bille d'acier en contact avec un plateau métallique immobile, une pression correspondant à un poids de 200 g et un déplacement alternatif de 1 mm à une fréquence de 50Hz. La bille en mouvement est lubrifiée par la composition à tester. La température est maintenue à 60°C pendant toute la durée de l'essai, c'est à dire 75mn. Le pouvoir lubrifiant est exprimé par la valeur moyenne des diamètres de l'empreinte d'usure de la bille sur le plateau. Un faible diamètre d'usure indique un bon pouvoir lubrifiant ; à l'inverse , un diamètre d'usure important traduit un pouvoir d'autant plus insuffisant que le diamètre d'usure est élevé.

TABLEAU II

ADDITIFS	GAZOLE 1		GAZOLE 2		GAZOLE 3	
	Diamètre d'usure (μm)	Gain (%)	Diamètre d'usure (μm)	Gain (%)	Diamètre d'usure (μm)	Gain (%)
sans additif	425		712		550	
T ₁	335	21	618	20	456	17
T ₂	320	25	695	10	470	15
T ₃	360	15	633	18	430	22
X ₁	301	29	525	32	396	28
X ₂	299	30	553	28	439	20
T ₄	420	1	820	-6	-	-
X ₃	304	28	526	32	435	21
T ₅	410	4	750	3	545	1
X ₄	291	32	501	35	405	26
X ₅	308	28	-	-	442	20
X ₆	258	39	562	27	409	26
X ₇	331	22	444	42	440	20
X ₈	300	30	526	32	404	26

On constate d'après ce tableau II, que les mélanges physiques selon l'invention comme X₁ et X₂ ont des caractéristiques d'usure plus faibles donc bien meilleures que celles de T₁, T₂ et T₃ ce qui traduit l'effet de synergie

d'onctuosité selon l'invention. X3 correspond au produit de réaction obtenu selon le procédé de l'invention, de la diéthanolamine sur le trioléate de glycérol. On remarque comme précédemment l'intérêt de l'additif ainsi obtenu au regard des caractéristiques d'usure obtenues par T4.

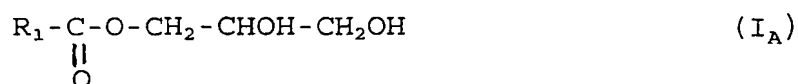
Les performances des additifs X4, X5, X6 et X7 sont à comparer avec celles de l'huile de départ T5. Comme précédemment la combinaison des produits de réaction limite les phénomènes d'usure observés dans le cas de l'huile seule.

10

REVENDICATIONS

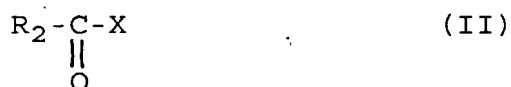
1. Utilisation comme additif d'onctuosité pour les carburants
moteurs, Diesel et aviation, à teneur en soufre inférieure
ou égale à 500 ppm, caractérisée en ce que l'additif est
composé de :

■ de 5 à 25% en poids d'au moins un monoester de
glycérol de formules (I_A) et/ou (I_B) ci-après :



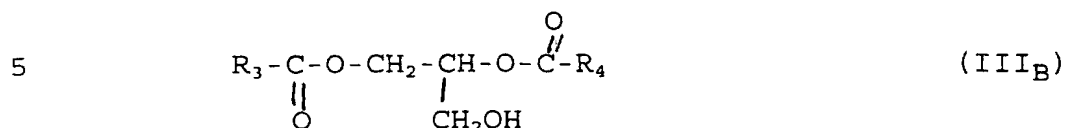
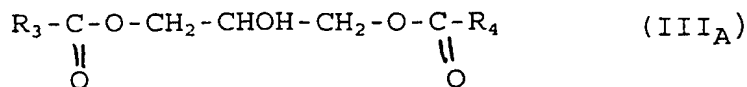
avec R₁ choisi parmi les chaînes alkyles linéaires ou
faiblement ramifiées, saturées ou insaturées,
comprenant de 8 à 24 atomes de carbone, et les
groupements cycliques et polycycliques comprenant de 8
à 60 atomes de carbone,

■ de 35 à 75 % en poids d'au moins un composé de
formule (II) ci-après ;



dans laquelle R₂ est une chaîne alkyle linéaire ou faiblement
ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 8 à 24 atomes de
carbone, et X est choisi parmi (i) les groupements OR₀, R₀
étant un reste hydrocarboné comprenant de 1 à 8 atomes de
carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs
groupements esters, et (ii) les groupements dérivant d'amines
primaires et/ou secondaires, d'alcanolamines de chaîne
hydrocarbonée aliphatique, linéaire ou ramifiée, comprenant de
1 à 18 atomes de carbone.

■ de 0.1 à 20 % en poids d'au moins un diester de
glycérol de formule (III_A) et/ou (III_B)



dans lesquelles R_3 et R_4 , identiques ou différents, sont choisis parmi les chaînes alkyles linéaires ou faiblement ramifiées, saturées ou insaturées, comprenant de 8 à 24 atomes de carbone, et les groupements cycliques et polycycliques comprenant de 8 à 60 atomes de carbone.

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que les monoesters de glycérol de formule (I) et les diesters de formule (III) avec, respectivement, R_1 ou, R_3 et R_4 constitués d'une chaîne alkyle sont choisis parmi les monoesters et les diesters obtenus à partir des huiles du groupe constitué par les huiles lauriques, issues du coprah ou de palme, riches en chaînes alkyles saturés de 12 à 14 atomes de carbone, les huiles palmitiques issues de palme, de saindoux ou de suif, renfermant une quantité majeure de chaînes alkyles saturées à 16 atomes de carbone, les huiles linoléïques issues du tournesol, du maïs, ou du colza, contenant une forte teneur en acide linoléïque, les huiles linoléniques du lin comprenant des teneurs notables en chaînes alkyles tri-insaturées de 1 à 18 atomes de carbone, et les huiles ricinoléïques issues du ricin.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que les monoesters de glycérol de formule (I) et les diesters de glycérol de formule (III) comprennent un R_1 ou, R_3 et/ou R_4 constitués d'au moins deux cycles formés chacun de 5 à 6 atomes dont l'un au plus est éventuellement un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène et les autres sont des atomes de carbone, ces deux cycles ayant en outre deux atomes de carbone en

commun, de préférence vicinaux, ces dits cycles étant saturés ou insaturés.

4. Utilisation selon la revendication 3 caractérisée en ce que les monoesters et les diesters de glycérol de formules (I) et (III) sont obtenus à partir d'acides résiniques naturels contenus dans les résidus de distillation des huiles naturelles extraites des arbres résineux, notamment de conifères résineux.
5. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que les esters d'acides résiniques sont choisis dans le groupe constitué par les esters d'acide abiétique, d'acide dihydroabiétique, d'acide tétrahydroabiétique, d'acide déhydroabiétique, d'acide néoabiétique, d'acide pimarique, d'acide lévopimarique et d'acide parastrinique.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que les esters et les amides de formule (II) sont obtenus par réaction d'un composé alcool, amine, et /ou alcanolamine sur un acide carboxylique tel que l'acide oléïque ou encore l'oléate de méthyle.
7. Utilisation selon la revendications 6 caractérisée en ce que les alcools sont choisis parmi les alcanols du groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le pentanol ou encore l'éthyl 2 hexanol, et/ou les alcools oxyalkylés de formule $R(O-CH_2-CHR')_n-OH$ dans laquelle R est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, R' est l'hydrogène ou un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone et n un nombre entier variant de 1 à 5 tels que le méthylcellosolve, le butylcellosolve, le butyldiglycol et le 1-butoxy-propanol.
8. Utilisation selon la revendication 6 caractérisée en ce les amines sont des amines primaires et secondaires choisies dans le groupe constitué par la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, l'isobutylamine, l'éthyl-2-

hexylamine, la décylamine, la dodécylamine, la stéarylamine
et l'oléylamine, la N,N-diéthylamine, la N,N-dipropylamine,
la N,N-dibutylamine, la N,N-di(éthyl-2)hexylamine, la N-
méthyldécylamine, la N-méthyldodécylamine, la N-
5 méthyloléylamine.

9. Utilisation selon la revendication 6 caractérisée en ce que
les alcanolamines sont choisies parmi les amines comprenant
de 1 à 18 atomes de carbones substituées par au moins un
10 groupement hydroxylé, -hydroxyméthylé, hydroxyéthylé ou
hydroxypropylé telles que l'éthanolamine, la diéthanolamine,
la triéthanolamine, l'isopropanolamine, la
diisopropanolamine, la triisopropanolamine, la N-
méthyléthanolamine, le tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane, la
15 (N-hydroxyéthyl)-méthylimidazoline, la (N-hydroxyéthyl)-
heptadécénylimidazoline.

10.. Carburant pour moteur terrestre à faible teneur en soufre
contenant de 25 à 2500 ppm et de préférence de 100 à 1000
20 ppm en poids d'au moins un additif tel qu'utilisé dans
l'une des revendications 1 à 9, le dit additif étant
introduit dans un carburant Diesel défini par la norme ASTM
D-975.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No
PCT/FR 98/02823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10L1/18 C10L1/14 C10L10/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 14 722 A (HENKEL) 16 October 1997 see page 2, line 35 - line 49 ----	1-10
A	US 4 729 769 A (SCHLICHT ET AL.) 8 March 1988 see column 3, line 45 ----	1-10
A	EP 0 739 970 A (KAO) 30 October 1996 see page 5, line 35 - line 38 ----	1-10
A	WO 95 03377 A (EXXON) 2 February 1995 see page 7, line 34 - line 35; claims 1,6 see page 22, line 2 - line 5 ----- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 1999

Date of mailing of the international search report

21/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No

PCT/FR 98/02823

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 23855 A (EXXON) 8 August 1996 see page 5, line 15 - line 36 see page 8, line 14 - line 24 see page 9, line 11 - line 22 see page 12, line 9 - line 10 -----	1-10
A	US 2 527 889 A (MOORE ET AL.) 31 October 1950 see claim 7 -----	1-10
A	EP 0 773 278 A (ETHYL) 14 May 1997 cited in the application see the whole document -----	1-10
A	US 4 204 481 A (MALEC) 27 May 1980 see abstract -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02823

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19614722 A	16-10-1997	AU 2508997 A WO 9738965 A	07-11-1997 23-10-1997
US 4729769 A	08-03-1988	NONE	
EP 739970 A	30-10-1996	JP 9013052 A US 5855628 A	14-01-1997 05-01-1999
WO 9503377 A	02-02-1995	CA 2167672 A EP 0721492 A EP 0885948 A JP 9503530 T NO 960254 A	02-02-1995 17-07-1996 23-12-1998 08-04-1997 15-03-1996
WO 9623855 A	08-08-1996	AT 176273 T AU 4786796 A BR 9607004 A CA 2210991 A DE 69601458 D EP 0807155 A EP 0890631 A EP 0885947 A EP 0889111 A EP 0890632 A EP 0892034 A FI 973196 A JP 10513208 T NO 973559 A	15-02-1999 21-08-1996 28-10-1997 08-08-1996 11-03-1999 19-11-1997 13-01-1999 23-12-1998 07-01-1999 13-01-1999 20-01-1999 01-10-1997 15-12-1998 18-09-1997
US 2527889 A	31-10-1950	NONE	
EP 773278 A	14-05-1997	GB 2307247 A CA 2190243 A	21-05-1997 14-05-1997
US 4204481 A	27-05-1980	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. Internationale No

PCT/FR 98/02823

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10L1/18 C10L1/14 C10L10/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 196 14 722 A (HENKEL) 16 octobre 1997 voir page 2, ligne 35 - ligne 49 ---	1-10
A	US 4 729 769 A (SCHLICHT ET AL.) 8 mars 1988 voir colonne 3, ligne 45 ---	1-10
A	EP 0 739 970 A (KAO) 30 octobre 1996 voir page 5, ligne 35 - ligne 38 ---	1-10
A	WO 95 03377 A (EXXON) 2 février 1995 voir page 7, ligne 34 - ligne 35; revendications 1,6 voir page 22, ligne 2 - ligne 5 ---	1-10
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De La Morinerie, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No
PCT/FR 98/02823

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	W0 96 23855 A (EXXON) 8 août 1996 voir page 5, ligne 15 - ligne 36 voir page 8, ligne 14 - ligne 24 voir page 9, ligne 11 - ligne 22 voir page 12, ligne 9 - ligne 10 ---	1-10
A	US 2 527 889 A (MOORE ET AL.) 31 octobre 1950 voir revendication 7 ---	1-10
A	EP 0 773 278 A (ETHYL) 14 mai 1997 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-10
A	US 4 204 481 A (MALEC) 27 mai 1980 voir abrégé -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema internationale No

PCT/FR 98/02823

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19614722 A	16-10-1997	AU 2508997 A WO 9738965 A	07-11-1997 23-10-1997
US 4729769 A	08-03-1988	AUCUN	
EP 739970 A	30-10-1996	JP 9013052 A US 5855628 A	14-01-1997 05-01-1999
WO 9503377 A	02-02-1995	CA 2167672 A EP 0721492 A EP 0885948 A JP 9503530 T NO 960254 A	02-02-1995 17-07-1996 23-12-1998 08-04-1997 15-03-1996
WO 9623855 A	08-08-1996	AT 176273 T AU 4786796 A BR 9607004 A CA 2210991 A DE 69601458 D EP 0807155 A EP 0890631 A EP 0885947 A EP 0889111 A EP 0890632 A EP 0892034 A FI 973196 A JP 10513208 T NO 973559 A	15-02-1999 21-08-1996 28-10-1997 08-08-1996 11-03-1999 19-11-1997 13-01-1999 23-12-1998 07-01-1999 13-01-1999 20-01-1999 01-10-1997 15-12-1998 18-09-1997
US 2527889 A	31-10-1950	AUCUN	
EP 773278 A	14-05-1997	GB 2307247 A CA 2190243 A	21-05-1997 14-05-1997
US 4204481 A	27-05-1980	AUCUN	

DE 1 645 886

Machine Translation of Introduction:

Fuels for petrol engines. The invention is a fuel in the gasoline boiling range for petrol engines, that is characterized by an additive comprising salts from mono amines and/or diamines and/or imines of branched and normal aliphatic, aromatic or cyclo-aliphatic connections with aliphatic or aromatic mono - and/or dicarbonic acids having 2 to 20 carbon atoms in a quantity of from 0.01 to 0.8 g/kg of the fuel. Preferred are such combinations wherein a ratio of the number of nitrogen atoms to the total number Carbon atoms of the molecule ranges from 1:8 to 1: 25.

